

行政院所屬各機關因公出國人員出國報告書

(出國類別：研 習)

赴歐洲研習 FCC 工場去瓶 頸及觸媒測試設備及方法

服務機關：中油公司煉製研究所

出國人員 職 稱：化學工程師

姓 名：王淑麗

出國地點：歐洲

出國日期：90年4月28日 90年5月11日

報告日期：90年6月

摘 要

此次奉派出國行程安排主要是著重於觀摩研習 Akzo 公司的 SCT 測試設備，SCT 設備油料與觸媒在短時間反應(1~5sec)後即分離，因此與現場的情況相當類似，對將來桃廠 Exxon SCT RFCC Unit 觸媒測試，此種設備應很有用。測試設備 (SCT) 主要包括有氣體進入區、油料進料區、反應區、產品氣體收集區及產品油料收集區、基本流程與 CPC 有的 FFB 流程相近，但反應器比 CPC 的 FFB 小很多，進料區的設計則明顯複雜許多。例如進料區可在很短的時間內，注入油料，且油料很快與觸媒分離是 SCT 的精髓所在，關鍵所在即是 Akzo 採用 6 通 Valve，在進料的瞬間轉動 6 通 Valve，使油料在很短的時間內，定量注入，且此時 Pump 仍維持不變的操作。且 stripping 的控制溫度因素遠大於時間的效應。

此測試設備可於 10 分鐘內完成一個觸媒的測試，且自動化程度可由一人操作，並且此人也可同時負責氣體及液體產品收集及化驗，測試結果的質量平衡及數據都很好，應比 DCR 設備更有引進的價值。

Shell 公司的 TSS 效率評估方法及設備對目前大林廠 ROC 工廠應有立即應用的必要，因 ROC 工場 EP 效率差，有時有黃煙排出，如有好的 TSS 效率，應可有效改善此環保問題。On – Line sampling 的設備目前正進行採購程序中。

Procatalyse 及 IFP 公司對於 reforming 觸媒測試的裝填方法及測試方法 (Keep the same temperature)，有很多值得學習的地方，但對於 crush strength 於採購時要如何訂定，雙方可能還要再進一步討論。

赴歐洲研習 FCC 工場去瓶頸 及觸媒測試設備及方法

目 次

壹、目 的	1
貳、過 程	1
參、心 得	1
1.Akzo.....	1
2.Shell	6
3. Procatalyse and IFP	8
肆、結 論	10

附件(一) Akzo 資料

附件(二) Shell 資料

附件(三) Procatalyse 資料

壹、目的

本公司為提昇重質油轉化的比例，共有三座煤裂工場，高廠及桃廠是 Exxon 的製程，大林廠是 Kellogg 的製程，較著名的煤裂觸媒廠家包括 Grace Davison 及 Akzo，此次赴歐洲的主要目的是：直接觀摩 Akzo 公司，測試 FCC 觸媒所使用的固定浮動式煤床反應器及短時間接觸反應器 (SCT)，此種測試設備的最大優點是觸媒與油料的接觸時間很短，測試結果比 MAT 更可以代表現場情況，特別是針對重油的轉化更是有代表性。另外也至 Shell 研發中心，研習重油轉化工場的主要設備（如 Nozzle、Cyclone、Sampling、TSS、PP）的研發情況，以期將來煤裂工場去瓶頸時，可引進此技術，提昇工廠操作的效益及層次。因本人目前也負責桃廠第二重組工場新購觸媒的測試工作，故也至 Procatalyse 及 IFP 研習重組觸媒測試方法及測試結果整理與應用。

貳、過程

一、行程

4月28、29日	起程至歐洲
4月30日 5月5日	巴黎
5月6日 5月9日	荷蘭、阿姆斯特丹
5月10、11日	返程

三、心得

Akzo Nobel 觸媒公司

1.公司簡介：

Akzo Nobel 公司位於阿姆斯特丹市北方，車程約 15 分鐘，主要

的觸媒產品為(1)流體化床煤裂(FCC)觸媒約每年 19 萬噸；(2)加氫處理觸媒，每年約 3 萬噸；(3)異構化觸媒；(4)其他化學工業處理觸媒，在研究發展上計約有 250 位專業人員，除了在阿姆斯特丹的研發中心(旁邊即是觸媒生產工廠)，並積極與其他公司合作如美國休士頓的 Eurocat 公司，在日本的 Nippon Ketjen，以及在巴西 Rio 生產 FCC 觸媒。研究人員(product and process research)工作著重在擔體(或稱觸媒載體 carrier)的改進研究載體的結構與化學關係，沈澱過濾等製作時對載體孔洞分佈的影響等等以及各種沸石(zeolite)的應用研究。

加氫反應設備約有 20 套，對生產工廠鎳鉬觸媒的品質控制多使用 75-100ml 反應器，但將來改用至小型反應器(10ml)，觸媒依需求以不同大小的填充物，反應通常是以 Upflow，氣體部份亦不循環使用，預硫化使用 H₂S/H₂。加氫脫硫反應動力學則以 1.75order，脫氮反應，CCR 降低及其他反應則通常以一次反應表示，如果是深度脫硫反應則亦以一次反應式表之。

Hydrocracking pilot plant 由 Zeton 公司建造，主要有兩座反應器，觸媒量約 1,000ml。產品處理部份有 stabilizer 以及真空蒸餾，真空蒸餾內件為填充床(packed bed)，液體產品則可以循環至反應器，加氫裂解通常需要液體循環以便提高轉化率，並且預留一些空間位置，將來可以增加氣體的循環至反應區。

重油加氫較大型反應設備有兩套，都是有三支串聯反應器，反應器比煉研所的更為細長，有十點的溫度測量。觸媒裝填底層及頂端都有使用大小顆粒非觸媒固定體做分層(Grading)，以確保反應流體的較均勻分佈。觸媒裝填亦以振動器及自動敲擊，觸媒及填充物(diluent)分別以自動輸送帶自動裝填，振動敲擊噪音過高，因此全室加上吸音海棉，降低至 90 分貝，熱電偶的接點為一體裝置，在觸媒完成裝填後裝入方便。Akzo 公司資料如附件一。

2. FFB 及 SCT 觸媒測試設備：

煤裂為生產汽油的重要工廠，每一座工場都有其特性，觸媒的消耗量亦不少，觸媒的反應活性測試都必需依工場的的特性來進行，多年來一直都是我們的重點工作之一；目前我們在觸媒觸媒性質分析上，物理性質如觸媒粒徑大小分佈，zeolite/matix 表面積，耐磨性則只能在室溫下操作，Akzo 有 hot Attrition test 設備，因此需要建立可信度較高的較大型設備，故此行的主要目的即是實地了解 Akzo 的 FFB 及 SCT(short contact time)設備及其操作，Akzo 的 SCT 據稱油料與觸媒在短時間反應後即分離，因此與現場的情況亦相當類似，對將來桃廠 Exxon SCT RFCC Unit 觸媒測試，此種設備應很有用。

測試設備介紹：

測試設備(SCT)主要包括有氣體進入區、油料進料區、反應區、產品氣體收集區及產品油料收集區、基本流程與 CPC 有的 FFB 流程相近，但反應器比 CPC 的 FFB 小很多，進料區的設計則明顯複雜許多。如可在很短的時間內，注入油料，且油料很快與觸媒分離是 SCT 的精髓所在，關鍵所在即是 Akzo 採用 6 通 Valve，在進料的瞬間轉動 6 通 Valve，使油料在很短的時間內，定量注入，且此時 Pump 仍維持不變的操作。且 stripping 的控制溫度因素遠大於時間的效應。

以下是 SCT 的特點：

(1) 反應溫度控制：首先將呈流體化態的觸媒床加熱至約 750C，再將加熱爐自動打開（依 Akzo 實驗圖示，溫降速率約為 3C/sec），在降至需要的反應溫度（例如 680-720）時再注入油料，此時就如現場一樣，是類似在絕熱環境下反應（此時溫降度率約為 8-10C/sec），一般自行裝設的 FFB 或 MAT 都只能停止爐子的加熱，可是反應區為吸熱反應無法阻隔熱流自加熱爐傳向反應區，因此 Akzo SCT FFB 在溫度

控制方面是較合乎實際現場狀況。

(2) 進料控制：觸媒量通常約 20g，進料量 2-3g，進料注入可在 1 秒完成。

(3) 反應時間：如以壓力變化圖來判斷，在進料注入後五秒鐘，壓力變化和緩平穩應是已經開始吹除 (stripping) 如以溫度下降速率來看，則在約 20 秒後溫降速率約為 3C/sec 與進料前一樣。應是已完全不是反應時段 (否則吸熱反應溫降更大)，此時溫度仍約 550C。

(4) 操作條件選擇：測試不同的操作條件，由數據分析，轉化率變動為 2wt%/40C，一般現場約為 3wt%/10C (但現場在溫度改變時，觸媒 / 油料比通常亦隨之增加，因此純以此數值來比較並不特具意義)；在相同焦碳產率 (constant coke) 比較時則 SCT 轉化率較高，LPG，汽油產率較高，輕質氣體產量較低，這應代表在 SCT FFB 下進料與觸媒的接觸很好，所以觸媒反應性佳，轉化率才高，在比較 SCT FFB 下進料與觸媒的接觸很好，所以觸媒反應性佳，轉化率才高，在比較 C4=/C4s (一般表示熱裂 / 煤裂程度) 時，SCT 結果與現場數據相當接近；此外 Akzo 亦測試在不同的壓力下的反應，其結果顯示：壓力變化的影響與 air products rules of thumbs 值相近，因此設備頗具可信度，此外在 5psig 時的測試數據重現度最佳 (由標準誤差)，其原因解釋為：在常壓實驗時，如果觸媒 / 油料比較低，則易發生油料直接穿越觸媒床的現象，因此部份油料可能就無反應，整體反應的控制就會較差；Akzo 經這些測試之後，ATB 油料測試標準反應溫度定為 680C，VGO 油料溫度定為 640C。

(5) 反應測試穩定性：在 13 組測試數據，以兩倍標準差(2*std)/平均值來看，質量平衡及轉化率都小於 3%，LPG，汽油，LCO 及 Slurry 在 3-10%，輕質氣體 (dry gas) 則近 20%，以轉化率及主要產品汽油產率數據看來，反應測試穩定性相當高。

3. 測試結果應用與討論

(1) 溫度的影響

在 SCT 的測試結果中，溫度的影響很明顯，增加觸媒起始的溫度，活性也會增加，相對的，熱裂解的程度

($\frac{C_1+C_2S}{2C_4}$) 也增加，相同的現象也可從 drygas, C4

Olefinicity, 底部油品產率看出。當觸媒起始溫度上升時，LCO 及汽油的選擇性都下降。

(2) SCT 應用於觸媒的排序

使用 600 為觸媒起始測試溫度，在相同觸媒對油料比之下，Vision-529E 有比 Access-908 較高的轉化率，而在相同轉化率下比較 Vision-529E 有較高的汽油選擇性及較少的焦炭產率。

(3) 配合 KBC Model 評估商業化觸媒

Akzo 也利用 KBC Model 及 SCT 分別測試 Access908 至 Vision-529E，可看出於 delta Coke, drygas, LPG Selectivity, C3 olefins 方面都有差別。

(4) 實驗室與商業化上的差別

SCT 測試結果與商業化工場使用結果比較，在相同轉化率下 SCT 的產率與商業化工場產率有些差距，特別是汽油選擇性，且 SCT 的焦炭產生量較大，於 600 下測試的 drygas 產量很低。故 640 是比較恰當的測試溫度，因為較少的 overcracking 及較低的活性，在相同焦炭下比較 SCT 的數據有時也是好方法。且壓力也有很大的影響。

1. 公司簡介

Shell 研發中心現改稱為 Shell Global Solution 位於阿姆斯特丹，由中央車站 (Amsterdam Central Station) 後方的渡輪約 5 分鐘渡港即到達，在該地區 Shell 工作人員約 1200 人，大部分是 Shell Chemical 人員，約 500 人是屬於 Shell Global Solution。

Shell Global Solution 在阿姆斯特丹的工作較少於基礎性的研究工作，而著重於為操作現場提供最佳的技術服務，現在除了對 Shell 的煉油廠外，亦對第三者 (third party) 提供技術服務 (technical advisory)，例如最近才為印度的 Reliance 新煉油廠提供技術服務。依據現場的製程分為不同的工作組 (group)，如 FCC group 有 20 人，主要工作為觸媒評估，反應器及再生器內件改善，site service 等，目前約對 40 家煉油廠提供服務，FCC 總計煉量約佔全世界的 30%。

2. 研習內容:

於 Shell Global Solutions 中，研習的包括有 Hydroprocessing/ FCC Integration，FCC Model (SHARC Demo)，Third stage separator, on- Line sampling, 及 reforming catalyst test 詳細資料如附件二。引進 Third stage separator efficiency 測定設備，將會對 EP 的 Load 有更清楚的了解。

Shell 發展線上取樣系統，即在觸媒裂解產品進入主分餾塔前的管線上 (Transfer line) 加以取樣，設備主要是將氣體及液體產品先做簡易的分離，氣體以 GC 即刻分析並測其流量，液體以良好的冷凍攜回實驗室分析，如此的取樣不待蒸餾塔達到平衡操作即可在改變反應器的操作條件 (如 C/O 或溫度) 後很快即得到反應產品分佈，因此一日之內即可做完許多測試，對 Shell

公司而言，這亦用於測試各工場的操作是否達到需求水準，在多年以前是常常用於測試，並且將這些測試結果用於建立反應數學模式；反應數學模式的建立可以分為許多方法，例如由基礎反應學（Fundamental Approach）或由統計學的方式，最常用的是為 Lumped Model，將反應物及產品分為 3、5 或 10 種成份，再依產率及一次反應動力學求得反應動力參數，是文獻中常報導方式；Shell 的方式是認為轉化率是操作條件，進料性質及觸媒性質的函數，而各種產品的產率則是轉化率的函數。

目前本小組擬採購 on – Line sampling 設備，但礙於採購的程序，有考慮自行組裝此線上分析設備，故也直接向 Shell 人員請問有關線上分析的安全問題，收穫良多。

實地參觀了 Shell FCC Pilot Plant 在觸媒裂解試驗工場是大型的昇舉管（Riser PP）約有兩層樓高，常可以用於探討觸媒的裂解能力，以及操作變數的影響，又因為 PP 需要的觸媒量不少（PP 是 once through，不設置再生器來再生觸媒以便如現場般的熱平衡操作）。因此設置可處理約 30kg 的觸媒老化設備，此設備及使用油料來添加金屬，並加以燃燒氧化，新鮮觸媒亦可 batch 方式在任何氧化 cycle 時添加以及卸出。因此較如現場般觸媒令有相當的 Age Distribution（通常此種 CDS 約經 20-40cycle）。依 Shell 的數據將此 CDS 及現場的 E-CAT 依觸媒的比重分成多份（因此每份代表含金屬量不同，也就是代表其 Age 不同），然後每個成份再以 MAT 來測試其活性，結果是 CDS 與 E-CAT 相當接近，也因此認為這種製備 E-CAT 的方式可以接受。這樣的觸媒製備以及 PP 的測試雖然可以得到相當可靠的測試數據，可是設備龐大，投資及操作成本都是相當高，故目前設備仍於維修狀態，猜測已有一段時間沒有操作了。

Feed Nozzle: Shell 公司的觸媒裂解進料噴嘴的壓力降約為 3-4bar。使用的分散蒸汽量亦不高。已在十餘個煉油廠使用，在實驗室上以實際大小的噴嘴，利用空氣和水加以噴出，在離 Nozzle 約 1 公尺處以高速影像系統連接至電腦並且計算出平均的粒滴大小，因此由以前噴嘴的設計粒滴大小測得為 300-350 μ ，改進到目前的噴嘴粒滴大小為 70-100 μ ，主要的原理是讓油料在夾層中流動，於接近噴嘴口時則薄膜狀態，在經 steam(由中央部份) 予以衝擊，噴出細顆粒的油滴。在實際應用時，測出在 Riser 的溫度為較均勻，約為 550 \pm 60C，在管壁的溫度溫度較高，應是舊 Nozzle 噴出的油滴較大，涵蓋面積較小之故。Cyclone 測試設備則以約 30-50cm 直徑的 cyclone，並以透明塑膠做成，因此可以透過觀看氣固的分離，主要的測試工作是改變其形狀，D/H 等時來探討其分離效果，目的是希望設計良好的旋風分離器用於反應器時可以確實將觸媒分離，以免觸媒粉被進入主分餾塔，並且探討在再生器時使用三級的旋風分離器即可達到要求，以免投資設置 EP。可惜此次由於操作人員休假，故無直接看到此兩種設備實地操作，甚為可惜。

Procatalyse 觸媒公司

1. 公司簡介

Procatalyse 公司的主要產品有 Adsorbents, Guard Bed Cat, Hydrogenation, Hydrotreating, Reforming/Isom, Sulphur Recovery，也有幫客戶做 Pilot Plant Testing，重組觸媒包括有 CR201, CR301, CR401, CR701/CR702(for CCR type), 對 Semi-Reg 的有 RG492 RG582 兩種。

2. 研習內容:

Procatalyse 測試 Reforming CCR 觸媒的試驗工場測試設備有兩種，一種有 gas recycle compressor，一種沒有，測試及還原步驟對這兩種設備也有不同，例如沒有 gas recycle compressor（與 CPC 的測試設備相近）的設備，其還原步驟水份要求非常嚴格，還原及乾燥時間相當長（將近兩天）。

CR201 是目前桃廠第二重組所使用的觸媒，CR401 是 Procatalyse 新型發展的觸媒，CR401 與 CR201 最大的不同是，CR401 有較低的焦碳形成量。

CR401 優於 CR201 祇有在低壓的情形 (< 5 bar)，以我們（CPC）測試的結果，pressure – 65 psig，並沒有看到 CR201 與 CR401 的差別，Procatalyse 於 Catalyst Loading 採用不同層次裝填不同量的觸媒，目的是為了維持媒床溫度的一致性，且測試於同一溫度（like 490 or 500 ），保持一週。至於 Procatalyse 目前會建議桃廠第二重組使用 CR201 OR CR401，經討論目前仍無定論，Procatalyse 希望 CPC 將 data sheet 的資料填好後，他們再評估。除此之外，對 Crush Strength 的要求，Procatalyse 與我們存有相當的分歧意見，此事仍要討論 並交換 CR201 及 CR401 的測試結果、過程、經驗，詳細資料如附件三。

我也到 IFP 的 reforming 觸媒測試地方，實地觀看 IFP 人員裝、卸觸媒及 IFP 的 reforming test unit，並與 IFP 人員有許多的測試經驗交流。

四 建議

此次奉派出國行程安排主要是著重於觀摩研習 Akzo 公司的 SCT 測試設備，SCT 設備油料與觸媒在短時間反應(1~5sec)後即分離，因此與現場的情況相當類似，對將來桃廠 Exxon SCT RFCC Unit 觸媒測

試，此種設備應很有用。測試設備（SCT）主要包括有氣體進入區、油料進料區、反應區、產品氣體收集區及產品油料收集區、基本流程與 CPC 有的 FFB 流程相近，但反應器比 CPC 的 FFB 小很多，進料區的設計則明顯複雜許多。例如進料區可在很短的時間內，注入油料，且油料很快與觸媒分離是 SCT 的精髓所在，關鍵所在即是 Akzo 採用 6 通 Valve，在進料的瞬間轉動 6 通 Valve，使油料在很短的時間內，定量注入，且此時 Pump 仍維持不變的操作。且 stripping 的控制溫度因素遠大於時間的效應。

此測試設備可於 10 分鐘內完成一個觸媒的測試，且自動化程度可由一人操作，並且此人也可同時負責氣體及液體產品收集及化驗，測試結果的質量平衡及數據都很好，應比 DCR 設備更有引進的價值。

Shell 公司的 TSS 效率評估方法及設備對目前大林廠 ROC 工廠應有立即應用的必要，因 ROC 工場 EP 效率差，有時有黃煙排出，如有好的 TSS 效率，應可有效改善此環保問題。On – Line sampling 的設備目前正進行採購程序中。

Procatalyse 及 IFP 公司對於 reforming 觸媒測試的裝填方法及測試方法（Keep the same temperature），有很多值得學習的地方，但對於 crush strength 於採購時要如何訂定，雙方可能還要再進一步討論。

